

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 19820060153173

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

Si 表面 Mg、Zn 及其混晶的  
原子相互作用和稳定结构

Atomic interaction and structural stabilities of Mg, Zn on  
Si surfaces and their alloys

陈晓航

指导教师姓名: 康俊勇教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2010 年 08 月

论文答辩时间: 2010 年 09 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010 年 08 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

在当今追求科技产品多功能的信息时代,人们对微纳尺度光电器件和电子器件的集成要求日益提高。如何将 Si 基半导体为代表的电子结构材料与宽禁带半导体结构材料制备在一起,成为人们关注的科学问题。然而, Si 表面上金属原子所形成的结构稳定性和相互作用不确定,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶中相结构稳定性和原子相互作用等问题,极大地制约了这些半导体结构材料的应用。为此,本论文着重就 Si(111)-(7×7)表面 Mg/Zn 结构和  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶相结构的稳定性及其原子间相互作用开展研究。

首先,使用扫描隧道显微镜,在室温下对 Mg 在 Si(111)-7×7 表面上的初期吸附过程进行了表征,根据 STM 图中亮点数目的不同,将吸附图像分成了 I、II、以及 III 三种情况。采用第一性原理模拟计算 Mg 原子在 Si(111)-7×7 表面上吸附的构形。结果显示,单个 Mg 原子在 Si(111)-7×7 表面上会优先占据有层错半单胞的高配位 H。Mg 原子与周边 Si 原子相互作用较弱,可以克服一个 0.1325eV 的低势垒,在一个 Si 中心顶戴原子附近的两个 H 位上进行扩散。随着 Mg 吸附量的增加, Mg 原子可以陆续占据其它被较高势垒隔开的 H 位,形成  $\text{Mg}_2$ 、 $\text{Mg}_3$  的构形。同时发现,单个 Mg 原子、 $\text{Mg}_2$ 、 $\text{Mg}_3$  在层错半单胞和无层错半单胞的比率逐步下降。比较理论模拟图像和实验获得的图像发现,形成的 Mg、 $\text{Mg}_2$ 、以及  $\text{Mg}_3$  三种较稳定结构分别对应于实验观察到的 I、II、以及 III 图像。通过控制 Mg 的沉积量,使大小均匀、形状一致的 Mg 团簇吸附在 7×7 的亚元胞上,并构成了具有六度对称性的二维有序结构。

其次,采用第一性原理计算模拟单个 Zn 原子在 Si(111)-(7×7)上的吸附。结果表明, Zn 会优先吸附于高配位 K。在 Si(111)-(7×7)表面生长出了全同的 Zn 纳米团簇,结合扫描隧道显微镜和第一性原理总能计算及理论 STM 模拟研究结果显示, Zn 纳米团簇中心倾向于被一个 Zn 原子所占据,使 Zn 纳米团簇不同于其它金属纳米团簇 ( $N=6$ ),形成最稳定的  $\text{Zn}_7\text{Si}_3$  原子构型。不同 Zn 覆盖度下 Zn/Si(111)-(7×7)表面的 STM 形貌研究表明,初期 Zn 会以纳米团簇的形式沉积在衬底表面,使表面呈现为高度有序的六角环形蜂窝状结构。进一步计算了 Zn 和 Mg 原子共同沉积在 Si(111)-(7×7)表面上的结构,结果表明, Zn 和 Mg 原子同时

吸附于同一 Si 环状结构中具有一定的排斥作用；共同吸附时 Zn 和 Mg 原子趋向吸附于各自单独吸附时不同 Si 环状结构中的最低能量位。随着吸附原子的增多，将围成一六边形团簇。然而，由于 Zn 和 Mg 的最低能量位的差异，团簇的结构将随 Zn/Mg 的比例而变化，难于形成全同的结构。

最后，对不同 Mg 组分纤锌矿结构  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x \leq 0.25$ ) 的几何和电子结构进行模拟计算。计算结果显示，随着 Mg 组分的增加，晶格常数逐渐减小，晶体逐渐偏离纤锌矿结构；禁带宽度也随之增大，其主要原因为价带顶远离费米能级所致。研究表明，不同组分  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的晶格常数差别很小，禁带宽度却相差较大，这有利于制备异质界面的量子结构。在上面结论的基础上，我们构建了不同 Mg 组分的纤锌矿和岩盐矿结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 模型，用于研究  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶相结构的稳定性。计算结果表明，纤锌矿结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶的晶格常数及其  $c/a$  的比率都随着 MgO 摩尔组分的增加而减小，导致其慢慢偏离原来的纤锌矿结构。同时，最近邻的 Zn-O 键键角要大于最近邻的 Mg-O 键键角。当 MgO 的摩尔组分小于 0.69 时，纤锌矿结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  总能要小于岩盐矿结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ；当摩尔组分为 0.69 时，两者相等；大于 0.69 时，纤锌矿结构  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的总能较高。当 MgO 的摩尔组分增加时， $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶将出现结构相变。不论是哪种结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶，在不同的 MgO 摩尔组分下，当温度上升到某个特定值时，其晶体结构都会变得不稳定。不同组分下，两种结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶均为直接带隙半导体，这表明两种结构的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶都适合用来制作短波长器件。

**关键词：** Si(111)-(7×7)；Mg/Zn 吸附；团簇； $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶；结构相变；扫描隧道显微镜；第一性原理计算。

## Abstract

In the present information age, the integration of micro/nano optoelectronic and electronic devices has attracted much more attention to pursue the multi-functions products. How to integrally prepare typical electronic Si-based structure semiconductors with wide band gap semiconductors becomes a current topic. However, the structural stability and the interaction of relevant atoms will greatly restrict the application of these semiconductors. Thus, in this thesis we focus the structural stability and interaction of Mg/Zn atoms on the Si(111)-(7×7) surfaces and  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys.

Firstly, the initial adsorption processes of Mg on the Si(111)-7×7 surface have been investigated by scanning tunneling microscopy (STM) at room temperature. Three types of Mg adsorption configurations are identified, named I, II, and III, on the basis of the different numbers of the light spots in STM images. A first-principles calculation has been performed to determine the configurations of adsorbed Mg atoms on the Si(111)-7×7 surface. The results show that the single Mg atom on the Si(111)-7×7 surface prefers to occupy the higher coordination H sites of the faulted half unit cell (FHUC). The interaction between the Mg atom and nearby Si atoms is weak, and consequently the Mg atom may diffuse laterally to the nearby H sites around the same Si center adatom by overcoming the low diffusion barrier of 0.1325eV. With the increase of the adsorbed Mg amount, Mg atoms occupy other H sites isolated by higher barriers and form  $\text{Mg}_2$  and  $\text{Mg}_3$  configurations. It is found that the ratios of Mg atom,  $\text{Mg}_2$ , and  $\text{Mg}_3$  adsorptions on FHUC to those on unfaulted half unit cell (UHUC) are degressive. By comparing simulated and experimental images, it is confirmed that the stable structures Mg,  $\text{Mg}_2$ , and  $\text{Mg}_3$  correspond to three types I, II, and III of experiment images, respectively. By controlling the deposition amount of Mg, Mg clusters with the similar size and shape were adsorbed on the unit cells of Si(111)-7×7 surface and formed two dimensional ordered structure with six fold symmetry.



Secondly, the adsorption of single Zn atom on the Si(111)- $7\times 7$  surface is investigated by the first-principles calculation. The results show that Zn atoms prefer to occupy the higher coordination K sites. By combining *in situ* STM and theoretical STM simulations, the atomic structure of identical-size Zn nanoclusters grown on Si(111)-( $7\times 7$ ) is identified. Distinguishing from other nanoclusters ( $N=6$ ), the center of Zn nanoclusters tends to be occupied by one characteristic Zn atom and consequently form the most stable  $Zn_7Si_3$  nanoclusters on Si(111)-( $7\times 7$ ). With increase of Zn coverage, a highly ordered hexagonal Zn honeycomb structure will be formed on Si(111)-( $7\times 7$ ) surface. Furthermore, the first-principles calculation is used to determine the stable structure of co-adsorbed Zn and Mg on Si(111)-( $7\times 7$ ) surface. The results show that the co-adsorbed Zn and Mg atoms prefer to occupy the sites nearly same as those occupied alone. With the increase of the adsorbed atoms, Zn and Mg atoms will form a hexagonal cluster. However, the structure of clusters will change with the different Zn/Mg ratios because of the stable site difference between the Zn and Mg atoms. Therefore, the clusters of Zn and Mg atoms are difficult to form the identical structure.

Finally, the geometrical and electronic structures of hexagonal  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys ( $x \leq 0.25$ ) with the different MgO mole fractions are investigated by the first principles calculation. The calculated results show that when the MgO mole fraction is increased, the lattice constant diminishes, the crystal will departure gradually from the wurtzite structure, and the band gap enlarges. It is mainly attributable to the shift of the valence band away from the Fermi level. It is important to point out that the variation of the lattice constants is small while that of the band gap is large as MgO mole fraction is changed, which is an advantage for the fabrication of quantum structures with heterointerfaces. On the basis of the above results, the models of the hexagonal and cubic  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) semiconductor alloys with different MgO mole fractions are established to simulate the stability of structures. The calculated results show that the lattice constant and the ratio  $c/a$  of the hexagonal  $Mg_xZn_{1-x}O$  diminish as the MgO mole fraction is increased, which results in the structure deviating from wurtzite structure gradually. The angle between the nearest neighbor

Zn-O bonds is larger than that between the nearest neighbor Mg-O bonds. When the MgO mole fraction is smaller than, equal to, and larger than 0.69, the total energy of the hexagonal alloys is lower than, equal to, and larger than that of the cubic ones, respectively. The phase transition is likely to occur as the MgO mole fraction is increased. The crystal structure will become unstable as temperature is raised to a critical value for the different MgO mole fractions no matter what kind of the structure is. The band gaps of the hexagonal and cubic  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys are the direct-gap semiconductors for the different MgO mole fractions. It demonstrates that the two structures of the  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys are suitable for fabricating the short wavelength devices.

**Keywords:** Si(111)-(7×7); Mg/Zn adsorption; Cluster;  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloy; Structure phase transition; Scanning tunneling microscopy; First-principles calculation.

厦门大学博士论文摘要库

# 目 录

第一章 引言	1
1.1 半导体表面金属有序纳米结构	1
1.2 MgZnO 混晶半导体结构与特性	3
1.3 论文架构	5
参考文献	7
第二章 半导体表面金属有序结构和混晶制备及其表征技术	13
2.1 超高真空环境	14
2.2 分子束外延生长	17
2.3 扫描隧道显微技术	21
2.3.1 STM 工作原理	21
2.3.2 STM 工作模式	26
参考文献	30
第三章 半导体表面和混晶的计算模拟	33
3.1 第一性原理模拟计算方法	33
3.1.1 绝热近似和 Hartree-Fock 近似	33
3.1.2 密度泛函理论	35
3.1.3 平面波基矢和赝势	38
3.1.4 VASP 程序包	43
3.2 半导体表面和混晶的模型建立	43
3.2.1 半导体表面模型	43
3.2.2 半导体混晶模型	46
3.3 小结	48
参考文献	49
第四章 Si(111)-7×7 表面与 Mg 原子相互作用及其稳定结构	55
4.1 Si(111)-7×7 表面 Mg 原子	55

4.1.1 STM 观测	55
4.1.2 模型和结构分析	57
4.2 Si(111)-7×7 表面上 Mg 团簇	63
4.2.1 Mg 团簇的形成及结构	64
4.2.2 表面 Mg 团簇有序结构	65
4.3 小结	69
参考文献	70
<b>第五章 Si(111)-7×7 表面与 Zn/Mg 原子相互作用及稳定结构</b>	<b>75</b>
5.1 Si(111)-7×7 表面 Zn 单原子吸附	75
5.2 Si(111)-7×7 表面 Zn 纳米团簇的结构及性质	77
5.3 Si(111)-7×7 表面上 Zn/Mg 相互作用	82
5.4 小结	83
参考文献	85
<b>第六章 MgZnO 混晶的稳定结构</b>	<b>89</b>
6.1 稳定结构	91
6.2 相变分析	99
6.3 能带结构	102
6.4 小结	104
参考文献	105
<b>第七章 总结与展望</b>	<b>109</b>
<b>附录</b>	<b>111</b>
<b>致谢</b>	<b>112</b>

# Contents

<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Metallic ordered nanostructures on semiconductor surfaces .....	1
1.2 Structures and properties of MgZnO alloy .....	3
1.3 Thesis structures .....	5
References .....	7
<b>Chapter 2 Fabrication and characterization techniques of the semiconductor alloy and ordered structures on surfaces .....</b>	<b>13</b>
2.1 Ultrahigh vacuum environment .....	14
2.2 Molecular beam epitaxy .....	17
2.3 Scanning tunneling microscopy .....	21
2.3.1 Working principles of STM .....	21
2.3.2 Working modes of STM .....	26
References .....	30
<b>Chapter 3 Simulations of semiconductor alloy and surfaces .....</b>	<b>33</b>
3.1 First-principles calculations .....	33
3.1.1 Adiabatic approximation and Hartree-Fock methods .....	33
3.1.2 Density functional theory .....	35
3.1.3 Plane-wave basic vectors and pseudopotentials .....	38
3.1.4 VASP program .....	43
3.2 Models of semiconductor surfaces and alloy .....	43
3.2.1 Models of semiconductor surfaces .....	43
3.2.2 Models of semiconductor alloy .....	46
3.3 Conclusions .....	48
References .....	49

## **Chapter 4 Interaction and structural stability of Mg atoms on**

<b>Si(111)-7×7 surface</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Mg atoms on Si(111)-7×7 surface</b>	<b>55</b>
4.1.1 STM observations	55
4.1.2 Models and analysis of structure	57
<b>4.2 Mg clusters on Si(111)-7×7 surface</b>	<b>63</b>
4.2.1 Formation and structures of Mg clusters	64
4.2.2 Ordered structures of Mg clusters	65
<b>4.3 Conclusions</b>	<b>69</b>
<b>References</b>	<b>70</b>

## **Chapter 5 Interaction and structural stability of Mg/Zn atoms**

<b>on Si(111)-7×7 surface</b>	<b>75</b>
<b>5.1 Adsorption of single Zn atom on Si(111)-7×7 surface</b>	<b>75</b>
<b>5.2 Structures and properties of Zn clusters on Si(111)-7×7 surface</b>	<b>77</b>
<b>5.3 Interaction of Zn/Mg atoms on Si(111)-7×7 surface</b>	<b>82</b>
<b>5.4 Conclusions</b>	<b>83</b>
<b>References</b>	<b>85</b>

## **Chapter 6 Stable structures of MgZnO alloy**

<b>6.1 Stable structures</b>	<b>91</b>
<b>6.2 Analysis of phase transition</b>	<b>99</b>
<b>6.3 Structures of energy band</b>	<b>102</b>
<b>6.4 Conclusions</b>	<b>104</b>
<b>References</b>	<b>105</b>

## **Chapter 7 Summary and prospect**

## **Appendix**

## **Acknowledgements**

# 第一章 引言

电子器件的尺度进入纳米量级，器件的比表面积迅速增大，表面效应凸显，尤其是 Si 表面上金属的稳定结构及其相互作用对器件的性能影响极大。另一方面，在当今追求科技产品多功能的信息时代，人们对微纳尺度光电器件和电子器件的要求日益提高。为获得新功能光电器件，制备稳定的具有宽带隙的新型化合物半导体材料凸显重要，MgZnO 混晶就是一种很好的选择。然而，在 MgZnO 混晶中，存在结构相变的难题，这极大地制约了其在各种光电器件中的应用。因此，深入研究 Si 表面吸附金属的结构及性质和 MgZnO 混晶的相变问题对新功能光电器件和纳米电子器件的开发具有重大的学术意义和应用前景。

## 1.1 半导体表面金属有序纳米结构

纳米半导体器件的提出和发展有着社会发展强烈需求的背景，首先来自于微电子产业。以 Si 材料为主的微电子器件的集成度越来越高，器件的特征尺寸要求越来越小，当最小特征尺寸为 10nm 时，达到微电子器件的物理极限。纳米半导体器件的工作机理、材料和工艺技术都不同于微电子器件。纳米半导体器件主要分为纳电子器件和纳光电器件两大类。

纳米半导体器件通常通过对载流子的限制可以实现，其中主要有：一维受限的超晶格、量子阱器件，例如量子阱激光器、量子阱红外探测器、共振隧穿晶体管等；二维受限的量子线器件，例如纳米场效应晶体管；三维受限的量子点器件（量子点激光器等）和基于库仑阻塞效应的单电子器件。制备纳米半导体器件的方法可分为自上而下和自下而上两类。自上而下方法以传统的微电子技术为基础，通过掩模曝光等工艺将模板图形转移到半导体材料表面，从而形成一定形状、尺寸和排布的结构。自下而上方法利用原子、分子、有机高分子、以及生物学材料的自组织生长特性，通过控制沉积的动力学和热力学过程，在衬底表面上形成规则排列的纳米结构<sup>[1-5]</sup>。可以选取一定的模板，使得结构的分布更加均匀。如利用衬底表面台阶处通常存在的跨越势垒，使原子沿台阶边沿沉积，得到纳米线



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库